

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000297

International filing date: 13 January 2005 (13.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-005738  
Filing date: 13 January 2004 (13.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 02 June 2005 (02.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in  
compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

12. 5. 2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   1 月 1 3 日  
Date of Application:

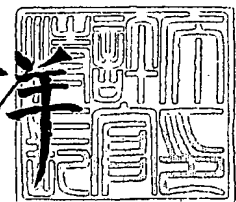
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 0 5 7 3 8  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 0 0 5 7 3 8 ]

出 願 人            東京エレクトロン株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   1 月 3 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号   出証特 2 0 0 5 - 3 0 0 4 7 1 5

【書類名】 特許願  
【整理番号】 JPP030161  
【提出日】 平成16年 1月13日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01L 21/205  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター東京エレクトロン株式会社内  
    【氏名】 小林 保男  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター東京エレクトロン株式会社内  
    【氏名】 西澤 賢一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター東京エレクトロン株式会社内  
    【氏名】 亀嶋 隆季  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放送センター東京エレクトロン株式会社内  
    【氏名】 松岡 孝明  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000219967  
    【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100091513  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 井上 俊夫  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 034359  
    【納付金額】 21,000円  
【その他】 国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成15年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「マイクロ波励起高密度プラズマ技術を用いた半導体製造装置の技術開発」委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの）  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9105399

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

基板上にフッ素添加カーボン膜からなる絶縁膜を成膜する工程と、

前記フッ素添加カーボン膜の上に、窒素添加炭化ケイ素膜からなる保護層を成膜する工程と、

前記保護層の表面をシリコン、炭素及び酸素の活性種を含むプラズマに曝して酸素添加炭化ケイ素膜からなるハードマスク用の薄膜を成膜する工程と、を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【請求項 2】

保護層を形成する工程は、前記絶縁膜の表面をシリコン及び炭素の活性種を含むプラズマに曝した後、シリコン及び炭素の活性種に加えて窒素の活性種を更に含むプラズマに曝すことを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 3】

保護層を形成する工程は、前記絶縁膜の表面をシリコンの有機化合物のガスを活性化して得たプラズマに曝した後、シリコンの有機化合物の成分の活性種と窒素の活性種とを含むプラズマに曝すことを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 4】

シリコン、炭素及び酸素の活性種を含むプラズマは、シリコンの有機化合物のガス及び酸素ガスを活性化して得たプラズマであることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 5】

前記ハードマスク用の薄膜の表面にレジスト膜を所定のパターンで形成する工程と、

次いで前記ハードマスク用の薄膜をプラズマによりエッチングし、この薄膜に前記パターンに対応するパターンを形成してハードマスクを得る工程と、

その後、このハードマスクを用いて前記フッ素添加カーボン膜をプラズマによりエッチングする工程と、を更に含むことを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 6】

基板上にフッ素添加カーボン膜からなる絶縁膜を成膜する工程と、

前記絶縁膜の表面をシリコン及び炭素の活性種を含むプラズマに曝す工程と、

次いで基板の表面をシリコン及び炭素の活性種に加えて窒素の活性種を更に含むプラズマに曝して窒素添加炭化ケイ素膜からなるハードマスク用の薄膜を成膜する工程と、を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【請求項 7】

シリコン及び炭素の活性種を含むプラズマは、シリコンの有機化合物のガスを活性化して得たプラズマであることを特徴とする請求項 6 記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 8】

窒素の活性種を含むプラズマは、窒素ガスのプラズマであることを特徴とする請求項 2、3、6 または 7 記載の半導体装置の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】半導体装置の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、フッ素添加カーボン膜を絶縁膜例えば層間絶縁膜として用いた半導体装置を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体装置の高集積化を図るための手法の一つとして配線を多層化する技術があり、多層配線構造をとるためには、 $n$ 番目の配線層と $(n+1)$ 番目の配線層とを導電層で接続すると共に導電層以外の領域は層間絶縁膜と呼ばれる薄膜が形成される。この層間絶縁膜の代表的なものとして $\text{SiO}_2$ 膜があるが、近年デバイスの動作についてより一層の高速化を図るために層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが要求されている。このような要請により、炭素(C)及びフッ素(F)の化合物であるフッ素添加カーボン膜(フロロカーボン膜)が注目されている。 $\text{SiO}_2$ 膜の比誘電率が4付近であるのに対して、フッ素添加カーボン膜は、原料ガスの種類を選定すれば比誘電率が例えば2.5以下になることから層間絶縁膜として極めて有効な膜である。

【0003】

このため特許文献1には、原料ガスとして $\text{C}_5\text{F}_8$ を用い、2.45GHzのマイクロ波と875ガウスの磁場との相互作用により電子サイクロトロン共鳴(ECR)を起こしてArガスなどのプラズマ発生用のガスをプラズマ化し、このプラズマにより原料ガスをプラズマ化して半導体ウエハ(以下ウエハという)上にフッ素添加カーボン膜を成膜する技術が記載されている。ところでこの特許文献1にも記載されているように、フッ素添加カーボン膜はいわば有機系の膜であることから、エッチング工程においてフッ素添加カーボン膜をエッチングするガスは、同時に有機系材料であるレジスト膜をもエッチングしてしまう。このため一般のエッチングのようにフッ素添加カーボン膜の上にレジスト膜を積層すると、両者の膜の選択比が近似するため、レジスト膜の膜厚をフッ素添加カーボン膜以上の厚さにしなければならないなどの不都合が生じるし、またレジスト膜を酸素プラズマでアッシングして除去するときにフッ素添加カーボン膜までもアッシングされてしまう。

【0004】

このようなことからフッ素添加カーボン膜を用いるときには、エッチング時にマスクとしての機能を果たすハードマスク用の薄膜をフッ素添加カーボン膜の上に積層しておくことが必要である。このハードマスク用の薄膜の材質としては、シリコン酸化膜、窒化シリコン膜などが知られているが(特許文献1)、これら材質は比誘電率が高いため、層間絶縁膜全体の比誘電率が高くなってしまうので得策ではない。

【0005】

【特許文献1】特開平10-144676号公報(段落0008、0029、0031)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで本発明者は、ハードマスク用の材料として、比誘電率の低い酸素添加炭化ケイ素( $\text{SiCO}$ )膜と窒素添加炭化ケイ素( $\text{SiCN}$ )膜とに着目している。 $\text{SiCO}$ 膜は例えば酸素を20原子%程度含む炭化ケイ素膜であり、 $\text{SiCN}$ 膜は窒素を例えば10原子%程度含む炭化ケイ素膜である。特に前者の $\text{SiCO}$ 膜は、例えば配線となる銅を層間絶縁膜に埋め込むときに銅の拡散防止のためのバリヤ層である窒化シリコン膜や炭化ケイ素膜との密着性が良く、また銅を埋め込んだ後に銅をCMPと呼ばれる研磨を行って層間絶縁膜上の銅を除去するときにCMPに対する耐性が大きいなどの利点があり、有効な膜と考えられる。

【0007】

しかしながらフッ素添加カーボン膜の上にSiCO膜を成膜するときには例えばトリメチルシランなどの有機ソースの蒸気(ガス)と酸素ガスとをプラズマ化するが、このとき酸素の活性種がフッ素添加カーボン膜の炭素と反応しCO<sub>2</sub>となって放出されてしまう。特に酸素に関しては、フッ素添加カーボン膜は酸素が例えば1ppmとごく僅か存在する雰囲気中で加熱すると膜からの脱ガス量が多いことを把握しており、このためフッ素添加カーボン膜の表面部の緻密性が悪くなって、結果としてSiCO膜との密着性が悪いという問題を引き起こしている。

#### 【0008】

またSiCN膜においては、SiCO膜ほどではないが、フッ素添加カーボン膜との密着性が今一つ十分とはいえず、歩留まりの低下に懸念がある。この理由は、SiCN膜を成膜するときにトリメチルシランなどの有機ソースの蒸気と窒素ガスとをプラズマ化するが、プラズマ中の窒素が成膜初期にフッ素添加カーボン膜中に浸透し、この浸透した窒素が成膜中に放出されてフッ素添加カーボン膜の緻密性が悪くなり、その結果SiCN膜とフッ素添加カーボン膜との密着性が悪くなるのではないかと推測される。

#### 【0009】

本発明はこのような背景の下になされたものであり、その目的は絶縁膜であるフッ素添加カーボン膜を含む半導体装置を製造する方法において、フッ素添加カーボン膜上にハードマスク用の薄膜を成膜するにあたり、その薄膜とフッ素添加カーボン膜との間で高い密着性が得られる方法を提供することにある。より具体的な目的は、ハードマスク用の薄膜であるSiCO膜とフッ素添加カーボン膜との間の密着性を高めることのできる方法を提供することにある。更に他の目的は、ハードマスク用の薄膜であるSiCN膜とフッ素添加カーボン膜との間の密着性を高めることのできる方法を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

本発明の半導体装置の製造方法は、基板上にフッ素添加カーボン膜からなる絶縁膜を成膜する工程と、

前記フッ素添加カーボン膜の上に、窒素添加炭化ケイ素膜(SiCN膜)からなる保護層を成膜する工程と、

前記保護層の表面をシリコン、炭素及び酸素の活性種を含むプラズマに曝して酸素添加炭化ケイ素膜(SiCO膜)からなるハードマスク用の薄膜を成膜する工程と、を含むことを特徴とする。この方法において、保護層を形成する工程は、前記絶縁膜の表面をシリコン及び炭素の活性種を含むプラズマに曝した後、シリコン及び炭素の活性種に加えて窒素の活性種を更に含むプラズマに曝す工程とすることが好ましい。シリコン及び炭素の活性種を含むプラズマは、例えばシリコンの有機化合物のガスを活性化することにより得られる。またシリコン及び炭素の活性種に加えて窒素の活性種を更に含むプラズマは、例えばシリコンの有機化合物のガス及び窒素ガスをプラズマ化することにより得られる。そしてハードマスク用の薄膜を成膜する工程において、シリコン、炭素及び酸素の活性種を含むプラズマは、例えばシリコンの有機化合物のガス及び酸素ガスを活性化して得たプラズマである。

本発明のより具体的な方法は、前記ハードマスク用の薄膜を成膜した後、この薄膜の表面にレジスト膜を所定のパターンで形成する工程と、次いで前記ハードマスク用の薄膜をプラズマによりエッチングし、この薄膜に前記パターンに対応するパターンを形成してハードマスクを得る工程と、その後、このハードマスクを用いて前記フッ素添加カーボン膜をプラズマによりエッチングする工程と、を含む。

#### 【0011】

他の発明の半導体装置の製造方法は、窒素添加炭化ケイ素膜自体をハードマスク用の薄膜とする場合の方法であり、基板上にフッ素添加カーボン膜からなる絶縁膜を成膜する工程と、前記絶縁膜の表面をシリコン及び炭素の活性種を含むプラズマに曝す工程と、次いで基板の表面をシリコン及び炭素の活性種に加えて窒素の活性種を更に含むプラズマに曝して窒素添加炭化ケイ素膜からなるハードマスク用の薄膜を成膜する工程と、を含むこと

を特徴とする。この発明において、シリコン及び炭素の活性種を含むプラズマは、例えばシリコンの有機化合物のガスを活性化することにより得られる。またシリコン及び炭素の活性種に加えて窒素の活性種を更に含むプラズマは、例えばシリコンの有機化合物のガス及び窒素ガスを活性化することにより得られる。

#### 【発明の効果】

##### 【0012】

本発明によれば、SiCO膜をハードマスクとして使用する場合に、フッ素添加カーボン膜の上に直接SiCO膜を付けずにSiCN膜を保護層として介在させているため、SiCO膜を成膜するときに用いられる酸素の活性種がフッ素添加カーボン膜中の炭素と反応することが抑えられ、従ってフッ素添加カーボン膜の脱ガス量が低減するので、結果としてフッ素添加カーボン膜とSiCO膜との密着性が大きくなる。また保護層であるSiCN膜を成膜するときに、初期においては窒素の活性種を発生させるガスを供給せずに、例えばシリコンの有機化合物の成分の活性種をフッ素添加カーボン膜の表面に供給することにより、後述の実験例から分かるようにSiCN膜の密着性が大きくなり、結果としてフッ素添加カーボン膜とSiCO膜との密着性がより一層大きくなる。

##### 【0013】

また他の発明によれば、SiCN膜自体をハードマスクとして使用する場合に、SiCN膜を成膜するときに初期においては窒素の活性種を発生させるガスを供給せずに、例えばシリコンの有機化合物の成分の活性種をフッ素添加カーボン膜の表面に供給することにより、同様にSiCN膜の密着性が高くなる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0014】

本発明の半導体装置の製造方法である第1の実施の形態においては、図4～図6に示すように基板の上に絶縁膜、この例では層間絶縁膜としてのフッ素添加カーボン膜を成膜し、更に保護層であるSiCN（窒素添加炭化ケイ素）膜及び第1のハードマスクとなるSiCO（酸素添加炭化ケイ素）膜を順次積層し、その後第2のハードマスクとなるシリコン酸化膜を成膜し、これらハードマスクを用いてフッ素添加カーボン膜のエッチングを行い、配線を埋め込むようにしている。

##### 【0015】

第1の実施の形態を説明するにあたり、先ずこの方法に用いられる好ましいプラズマ処理装置について図1～図3を参照しながら述べておく。図中1は、例えばアルミニウムからなる処理容器（真空チャンバ）であり、この処理容器1内には、例えば窒化アルミニウムあるいは酸化アルミニウムなどからなる載置台2が設けられている。この載置台2は表面部に静電チャック21が設けられており、この静電チャック21の電極は、スイッチ22を介して直流電源23に接続されている。また載置台2の内部には、温調手段である温調媒体の流路24が設けられており、流入路25からの温調媒体である冷媒が流路24内を通して流出路26から排出され、この温調媒体及び図示しないヒータによって載置台2上の基板である半導体ウエハ（以下ウエハという）Wが所定温度に維持されることとなる。また載置台2には例えば13.56MHzのバイアス用高周波電源27が接続されている。

##### 【0016】

更に載置台2の上方には、例えば平面形状が略円形状のガスシャワーヘッドとして構成された導電体例えばアルミニウムからなる第1のガス供給部3が設けられ、この第1のガス供給部3における載置台2と対向する面には多数のガス供給孔31が形成されている。この第1のガス供給部3の内部には、例えば図2に示すようにガス供給孔31と連通する格子状のガス流路32が形成されており、このガス流路32にはガス供給路33が接続されている。

##### 【0017】

このガス供給路33の基端側は、分岐管33a及び33bに分岐されている。一方の分岐管33aには、シリコンの有機化合物のガス例えばトリメチルシラン（SiH(CH<sub>3</sub>

3) を気化して得た蒸気の供給源であるガス供給源 35 がガス供給機器群 34 を介して接続されている。また他方の分岐管 33b には、炭素とフッ素とを含む処理ガスである成膜ガス例えば C5F8 ガスのガス供給源 37 がガス供給機器群 36 を介して接続されている。なおガス供給機器群 34 及び 36 はバルブや流量調整部であるマスフローコントローラなどを含むものである。

#### 【0018】

ガス供給部 3 には、図 2 に示すように当該ガス供給部 3 を貫通するように、多数の開口部 38 が形成されている。この開口部 38 は、プラズマを当該ガス供給部 3 の下方側の空間に通過させるためのものであり、例えば隣接するガス流路 32 同士の間形成されている。

#### 【0019】

第 1 のガス供給部 3 の上方側には、第 2 のガス供給部であるガス供給路をなすガス供給路 4 が設けられている。このガス供給路 4 の基端側は分岐管 41、42、43 に分岐されており、分岐管 41 にはガス供給機器群 51 及び希ガスである例えば Ar (アルゴン) ガスのガス供給源 52 が接続され、分岐管 42 にはガス供給機器群 53 及び O<sub>2</sub> (酸素) ガスのガス供給源 54 が接続され、分岐管 43 にはガス供給機器群 55 及び N<sub>2</sub> (窒素) ガスのガス供給源 56 が接続されている。なおガス供給機器群 51、53、55 はバルブや流量調整部であるマスフローコントローラなどを含むものである。

#### 【0020】

なおガス供給の手法としては上述の例に限らず、第 1 のガス供給部 3 内にガスの供給路を 2 系統設けると共に、ガス供給孔 31 群を、一方の系統のガス供給路の出口として割り当てられる一方のガス供給孔と他方の系統のガス供給路の出口として割り当てられる他方のガス供給孔とに振り分け、酸素ガス及び窒素ガスについては一方の系統のガス供給路を通じて処理容器 1 内に供給し、また C5F8 ガス及びトリメチルシランガスについては他方の系統のガス供給路を通じて処理容器 1 内に供給するようにしてもよい。2 系統のガス供給路は互いを流れるガスが混じらないように構成され、また一方のガス供給孔と他方のガス供給孔とは、例えばマトリクス状につまり交互に配列される。このようにして処理ガスを供給すれば、ウエハ W に成膜される膜の膜質及び膜厚について高い面内均一性が得られる。

#### 【0021】

前記ガス供給部 3 の上部側には、誘電体例えばアルミナあるいは石英などからなるプレート (マイクロ波透過窓) 6 が設けられ、この誘電体プレート 6 の上部側には、当該誘電体プレート 6 と密接するようにアンテナ部 7 が設けられている。このアンテナ部 7 は、図 3 にも示すように、平面形状が円形の扁平なアンテナ本体 70 と、このアンテナ本体 70 の下面側に設けられ、多数のスロットが形成された円板状の平面アンテナ部材 (スロット板) 71 とを備えている。これらアンテナ本体 70 と平面アンテナ部材 71 とは導体により構成されており、同軸導波管 11 に接続されている。アンテナ本体 70 は、この例では 2 つの部材に分割された構成となっており、図示しない外部からの冷媒流路を介して冷媒が通流する冷媒溜 72 が内部に形成されている。なお図 3 において、アンテナ本体 70、及び同軸導波管 11 とアンテナ部 7 との接合構造は略解して記載してある。

#### 【0022】

また前記平面アンテナ部材 71 とアンテナ本体 70 との間には、例えばアルミナや酸化ケイ素、窒化ケイ素等の低損失誘電体材料により構成された遅波板 73 が設けられている。この遅波板 73 はマイクロ波の波長を短くして前記導波管 41 内の管内波長を短くするためのものである。この実施の形態では、これらアンテナ本体 70、平面アンテナ部材 71 及び遅相板 73 によりラジアルラインスロットアンテナ (RLSA) が構成されている。

#### 【0023】

このように構成されたアンテナ部 7 は、前記平面アンテナ部材 71 が誘電体プレート 6 に密接するように図示しないシール部材を介して処理容器 1 に装着されている。そしてこ



のアンテナ部 7 は同軸導波管 11 を介して外部のマイクロ波発生手段 12 と接続され、例えば周波数が 2.45 GHz あるいは 8.4 GHz のマイクロ波が供給されるようになっている。そして同軸導波管 11 の外側の導波管 11A はアンテナ本体 70 に接続され、中心導体 11B は遅相板 73 に形成された開口部を介して平面アンテナ部材 71 に接続されている。

#### 【0024】

前記平面アンテナ部材 71 は例えば厚さ 1 mm 程度の銅板からなり、図 3 に示すように例えば円偏波を発生させるための多数のスロット 74 が形成されている。このスロット 74 は略 T 字状に僅かに離間させて配置した一対のスロット 74A、74B を 1 組として、周方向に沿って例えば同心円状や渦巻き状に形成されている。なおこのスロット 74 は略八字状に僅かに離間させて配置させてもよい。このようにスロット 74A とスロット 74B とを相互に略直交するような関係で配列しているので、2 つの直交する偏波成分を含む円偏波が放射されることになる。この際スロット対 74A、74B を遅相板 73 により圧縮されたマイクロ波の波長に対応した間隔で配列することにより、マイクロ波が平面アンテナ部材 71 から略平面波として放射される。

#### 【0025】

また処理容器 1 の底部には排気管 13 が接続されており、この排気管 13 の基端側には例えばバタフライバルブなどからなる圧力調整部 14 を介して真空排気手段である真空ポンプ 15 が接続されている。更にまた処理容器 1 の内壁の内面側には、加熱手段であるヒータ 16 が設けられた囲い部材（ウォール部）17 が設けられている。

#### 【0026】

そしてこのプラズマ処理装置は制御部 10 を備えており、前記ガス供給機器群 34、36、51、53、55 及び圧力調整部 14 並びにヒータ 16 などを制御するように構成されている。より具体的には、処理容器 1 内で行われる後述の成膜処理のステップに関する情報を含むシーケンスプログラムを記憶した記憶部を備えている。

#### 【0027】

続いてこの装置にて実施される成膜方法の一例について説明する。先ず図示しないゲートバルブを介して基板であるウエハ W を搬入して載置台 2 上に載置する。この例では下地に層間絶縁膜及び配線が形成されていてこれからその上に次の層の配線を形成しようとするウエハが搬入されるものとする。先ず処理容器 1 の内部を所定の圧力まで真空引きし、第 2 のガス供給部であるガス供給路 4 を介してプラズマガスである希ガス例えば Ar ガスを供給すると共に、ガス供給路 33 を介して第 1 のガス供給部 3 から原料ガス例えば C5F8 ガスを供給する。そして処理容器 1 内を所定のプロセス圧力に維持し、載置台 2 の表面温度を所定温度に設定する。

#### 【0028】

一方マイクロ波発生手段 12 から 2.45 GHz、2000 W の高周波（マイクロ波）を供給すると、このマイクロ波は、TM モード或いは TE モード或いは TEM モードで同軸導波管 11 内を伝搬してアンテナ部 7 の平面アンテナ部材 71 に到達し、同軸導波管 11 の内部導体 11B を介して、平面アンテナ部材 71 の中心部から周縁領域に向けて放射状に伝搬される間に、スロット対 74A、74B からマイクロ波が誘電体プレート 6 を介して下方側の空間に向けて放出される。ここで誘電体プレート 6 はマイクロ波が透過可能な材質例えば Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（アルミナ）により構成されているので、マイクロ波透過窓として作用し、マイクロ波はこれらを効率良く透過していく。

#### 【0029】

このとき既述のようにスロット対 74A、74B を配列したので、円偏波が平面アンテナ部材 71 の平面に亘って均一に放出され、この下方の処理空間の電界密度が均一化される。そしてこのマイクロ波のエネルギーによりアルゴンガスが活性化され、第 1 のガス供給部 3 の上方空間に高密度で均一なプラズマが励起される。一方第 1 のガス供給部 3 から吹き出した C5F8 ガスは開口部 38 を介して上側に回り込み、前記プラズマに接触して活性化され、C5F8 ガスから生成された活性種が前記開口部 38 を介して第 1 のガス供給部

3の下方側の成膜処理空間に降りてきて、図4(a)に示すようにウエハWの表面に堆積してフッ素添加カーボン膜91からなる層間絶縁膜が例えば200nmの膜厚で成膜される。即ちこのプラズマ処理装置によれば、上方側のプラズマ空間の下方側に活性種が存在する成膜空間（ここは発光していない）が形成され、いわばソフトな活性種によりフッ素添加カーボン膜91が成膜されるので、緻密で密着性が高く、熱的安定性の高い薄膜が得られる。なお図4において81、82は、夫々既にウエハWの下地層として形成されているフッ素添加カーボン膜及び銅配線である。

#### 【0030】

次いでウエハWを処理容器1から搬出することなくこのままSiCN膜及びSiCO膜を連続成膜する。まずSiCN膜の成膜について述べると、SiCN膜はトリメチルシランガスを活性化して得たプラズマに加え、窒素の活性種が必要であるが、この実施の形態では、成膜初期時には窒素ガスを供給せずにガス供給機器群51、34の各バルブを開いてトリメチルシランガス及びArガスを処理容器1内に供給すると共に、処理容器1内を例えば所定のプロセス圧力に維持する。

#### 【0031】

一方マイクロ波発生手段12から例えば2.45GHzの所定のパワーのマイクロ波を供給して、既述のようにプラズマを励起させ、このプラズマにより前記ガス供給部3から供給されるトリメチルシランガスを活性化（プラズマ化）させる。このためシリコン、炭素及び水素の活性種（プラズマ）が発生し、図4(b)に示すようにSiC（炭化水素）膜92（詳しくは水素も含まれる）が形成される。この窒素ガスを供給しない初期成膜プロセスを例えば5秒程度行い、その後ガス供給機器群55のバルブを開いて窒素ガスを第2のガス供給部4から供給し、これにより窒素の活性種が生成されて図4(c)に示すようにSiC膜92の上にSiCN膜93が成膜される。SiC膜92及びSiCN膜93の積層膜厚は例えば5nm程度である。なおSiCN膜は例えば窒素が10原子%含まれる炭化ケイ素膜である。

#### 【0032】

SiC膜92は、SiCN膜93がフッ素添加カーボン膜91と密着させるための密着層であり、SiCN膜93を成膜するときに窒素がフッ素添加カーボン膜91内に侵入するのを防ぐ役割があるのではないかと推測される。そしてこの実施の形態ではSiCN膜93は、それ自体でハードマスクとしての機能を持つものではなく、次に積層されるSiCO膜94を成膜するときにおいて、フッ素添加カーボン膜91が酸素の活性種に曝されないようにするための、いわば酸素の活性種によるアタックから保護するための保護層としての役割を持つものである。

#### 【0033】

更に続いて、後の工程でハードマスクとして使用されることとなるSiCO膜を成膜する。この成膜プロセスは、例えばSiCN膜93の成膜時に供給していたトリメチルシランガスをSiCO膜の成膜レシピに記載された流量に設定してそのまま流し続けると共に、窒素ガスから酸素ガスの供給に切り替えて、処理容器1内を例えば所定のプロセス圧力に維持する。またマイクロ波発生手段12からの供給パワーを例えばSiCN膜93の成膜時のままにして（変更してもよい）マイクロ波を供給し、トリメチルシランガス及び酸素ガスを活性化してプラズマを励起させ、このプラズマにより図4(d)に示すように第1のハードマスクとしてのSiCO膜94が例えば50nm程度の膜厚で形成される。SiCO膜は例えば酸素が20原子%含まれる炭化ケイ素膜である。なおSiCO膜94の成膜工程は、成膜初期時に酸素ガスを供給せずにトリメチルシランガスのみを例えば5秒程度流し、続いてトリメチルシランガスに酸素ガスを加えるようにすると、SiCN膜93に対するSiCO膜94の密着性がより一層向上する。

#### 【0034】

次いで図4(e)に示すようにSiCO膜とは別の材質である例えばシリコン酸化膜（SiO<sub>2</sub>膜）95からなる第2のハードマスク用の薄膜を成膜する。この成膜工程は、例えば図1の装置内にてTEOSなどの有機ソースの蒸気と酸素ガスとを用い、これらガス

を活性化して得たプラズマにより実施してもよいし、あるいは別の成膜装置により実施してもよい。その後図示していないが、レジスト膜を成膜しかつパターンを形成し、そのレジストマスクを用いてシリコン酸化膜95をエッチングして前記パターンに対応するパターンを有する第2のハードマスクを得る(図4(f))。

#### 【0035】

しかる後、ウエハWの表面にレジスト膜96を成膜しかつ前記パターンよりも幅の狭いパターンを形成し(図5(g))、そのレジストマスク96を用いてSiCO膜94及びSiCN膜93(SiC膜92も含む)を例えばハロゲン化物の活性種を含むプラズマによりエッチングして第1のハードマスクを得、そしてこの第1のハードマスクを用いてフッ素添加カーボン膜91を例えば酸素プラズマによりエッチングする(図5(h))。なお下地の層81、82の表面には、実際にはバリヤ層やハードマスクが存在するが、図では便宜上省略してある。

#### 【0036】

更にシリコン酸化膜95からなる第2のハードマスクを用いて、SiCN膜93及びSiCO膜94をエッチングし更にフッ素添加カーボン膜91をエッチングして、先のエッチングにより形成された凹部よりも幅の大きい凹部を形成する(図5(i))。なお幅の狭い凹部はビヤホールに相当し、幅の広い凹部は当該層の回路の配線埋め込み領域に相当する。しかる後、図6(j)に示すように配線金属である例えば銅97が埋め込まれ、凹部以外の部分の銅が例えばCMP(chemical mechanical polishing)と呼ばれる研磨により除去されて銅配線97が形成される(図6(k))。その後図示していないが、表面にバリヤ層である例えばSiC層などが形成されることになる。

#### 【0037】

上述の実施の形態によれば、フッ素添加カーボン膜81の上にハードマスクとして有効なSiCO膜94を成膜するにあたり、SiCN膜93を保護膜として介在させているため、SiCO膜94の成膜時に用いられる酸素の活性種がSiCN膜93に妨げられてフッ素添加カーボン膜81の炭素と反応することが抑えられるので、フッ素添加カーボン膜81の脱ガス量が低減する。そして保護膜であるSiCN膜93を成膜するとき、窒素プラズマの照射の前にトリメチルシランガスのプラズマ雰囲気中にフッ素添加カーボン膜81の表面を曝すため、後述の実施例からも分かるようにSiCN膜93とフッ素添加カーボン膜81との密着性が良い。またSiCN膜93とSiCO膜94とは、同じ炭化ケイ素がベースとなっているので両者の密着性は大きく、この結果SiCO膜94とフッ素添加カーボン膜81との間で大きな密着性が得られる。従ってSiCO膜をハードマスクとして使用することが可能となる。

#### 【0038】

窒素プラズマの照射の前にトリメチルシランガスを活性化したプラズマ雰囲気を形成することによりSiCN膜93の密着性が良くなる理由については十分に解明していないが、後述の参考例の項目でも記載してあるように、フッ素添加カーボン膜81の表面に形成された炭素のリッチな層が窒素をトラップしているのではないかと考えられ、この結果フッ素添加カーボン膜から窒素がガスとして抜けて膜の密度が小さくなることが回避され、密着性が良くなるのではないかと考えられる。

#### 【0039】

ここでプラズマを発生させるガスとして上述の例ではArガスを用いているが、その他の希ガス例えばHe(ヘリウム)ガス、Ne(ネオン)ガス、Kr(クリプトン)ガス、Xe(キセノン)ガスなどを用いることができる。またフッ素添加カーボン膜の用途としては層間絶縁膜に限らず他の絶縁膜であってもよい。フッ素添加カーボン膜の原料ガスとしてはC5F8ガスに限らず、CF4ガス、C2F6ガス、C3F8ガス、C3F9ガス及びC4F8ガスなどを用いてもよい。

#### 【0040】

そしてまた、SiCN膜93を成膜するとき窒素の活性種を得るためのガスとしては、窒素ガスに限らずアンモニアガスであってもよい。

## 【0041】

またSiCN膜93あるいはSiCO膜94を成膜するときに使用されるシリコンの有機化合物としては、トリメチルシランガスに限られず、他の有機化合物であってもよい。その具体例を挙げると、 $\text{CH}_3\text{SiH}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{HCH}_3\text{SiO})_4$  [環状構造]、 $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{O}$ 、 $(\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{Si})_2\text{O}$ 、 $(\text{H}_2\text{CH}_3\text{Si})_2\text{O}$ 、 $((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{ASiO})_3$ 、 $((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_4$ 、 $(\text{CH}_3\text{ASiO})_4$ などである。なお最後の3つの化合物は環状構造であり、「A」はビニル基( $\text{CH}=\text{CH}_2$ )である。

## 【0042】

次に本発明の第2の実施の形態について説明する。この実施の形態は、SiCN膜自体をハードマスクとして使用するための方法であり、具体的には、SiCN膜を第1のハードマスク用の薄膜とし、この薄膜の上にSiCN膜とは別の材質からなる第2のハードマスク用の薄膜を成膜する。従ってSiCN膜は例えば50nm程度の膜厚とされ、その製法は、先の第1の実施の形態と全く同様であり、成膜初期時には窒素ガスを供給せずにトリメチルシランガス及びArガスを供給し、その後これらガスに加えて窒素ガスを供給するようにする。図4～図6の記載に対応させれば、SiCN膜93及びSiCO膜94を合わせた膜が第1のハードマスク用の薄膜であるSiCN膜に相当する。この場合第2のハードマスクはシリコン酸化膜になるが、SiCO膜であってもよい。このような実施の形態によれば、既述のようにフッ素添加カーボン膜の表面に形成される炭素リッチな層により窒素がトラップされ、その後のフッ素添加カーボン膜からの脱ガス量が少なくなるので、SiCN膜とフッ素添加カーボン膜との間の密着性が極めてよくなる。

## 【実施例】

## 【0043】

## A. ハードマスク用の薄膜の成膜

## (実施例1)

この実施例1は、第2の実施の形態に対応するものである。図1に示したプラズマ処理装置を用い、シリコンペアウエハの上にフッ素添加カーボン膜を120nmの膜厚で成膜した。成膜条件については、マイクロ波のパワーを3000W、プロセス圧力を10.6Pa(80mTorr)、ウエハの温度を380℃、C5F8ガス及びArガスの流量を夫々200sccm及び100sccmに設定した。

## 【0044】

次いでウエハをプラズマ処理装置内に載置したまま前記フッ素添加カーボン膜の上にSiCN膜を50nmの膜厚で成膜した。成膜条件については、マイクロ波のパワーを1500W、プロセス圧力を39.9Pa(300mTorr)、ウエハの温度を380℃に設定し、先ずトリメチルシランガス(蒸気)及びArガスを夫々40sccm及び800sccmの流量で5秒間供給し、その後トリメチルシランガス及びArガスをこの流量で供給したまま窒素ガスを50sccmの流量で供給した。

## (実施例2)

この実施例2は、第1の実施の形態に対応するものである。実施例1と同様にしてシリコンペアウエハの上にフッ素添加カーボン膜及びSiCN膜を順次成膜した。ただしこの例ではSiCN膜は保護層としての役目を果たすものであることから、その膜厚は5nmとしてある。次いでウエハをプラズマ処理装置内に載置したまま前記SiCN膜の上にSiCO膜を50nmの膜厚で成膜した。成膜条件については、マイクロ波のパワーを1500W、プロセス圧力を33.3Pa(250mTorr)、ウエハの温度を380℃に設定し、先ずトリメチルシランガス及びArガスを夫々40sccm及び200sccmの流量で5秒間供給し、その後トリメチルシランガス及びArガスをこの流量で供給したまま酸素ガスを10sccmの流量で供給した。

## (実施例3)

SiCN膜を成膜するときに、成膜初期時にトリメチルシランガス（及びArガスを供給する工程を行わずに、最初からトリメチルシランガス、Arガス及び窒素ガスをこの流量で供給した他は、実施例2と同様にしてフッ素添加カーボン膜の上にSiCN膜及びSiCO膜をこの順に積層した。

（比較例1）

SiCN膜を成膜するときに、成膜初期時にトリメチルシランガス及びArガスを供給する工程を行わずに、最初からトリメチルシランガス、Arガス及び窒素ガスをこの流量で供給した他は、実施例1と同様にしてフッ素添加カーボン膜の上にSiCN膜を積層した。

（比較例2）

SiCN膜を成膜せずにフッ素添加カーボン膜の上に直接SiCO膜を成膜した他は実施例2と同様にして積層体を得た。

#### B. 薄膜の密着性の考察

実施例1～3及び比較例1、2のウエハを真空雰囲気中で400℃に加熱して30分放置した。これらウエハの表面を目視で観察し、またテープを貼り付けて膜剥がれの状態を調べたところ、比較例1は膜中から気泡が発生したことに基づく変色域（Blister）が多少見られ、また僅かに膜が剥がれた部位が発生した。これに対して実施例1については、比較例1のような変色域は全く見られず、またテープテストについても膜剥がれは全くなかった。従ってフッ素添加カーボン膜の上にSiCN膜を成膜する場合、成膜初期時には窒素ガスを供給せずにトリメチルシランガス及びArガスのみを供給することにより、フッ素添加カーボン膜に対するSiCN膜の密着性が大きくなることが理解される。

【0045】

また実施例2については、上記の変色域は全く見られず、またテープテストについても膜剥がれは全くなかった。これはSiCN膜の成膜手法が実施例1と同じであり、SiCO膜とSiCN膜とは共にSiCをベースとしているのでいわば一体化した膜であることから、当然の結果と思われる。

【0046】

更に実施例3と比較例1及び2との関係について見ると、実施例3は、比較例1と同等の結果であったが、比較例2よりも優れている。即ち、比較例2については、実施例3よりも上記の変色域が多く見られ、またテープテストにおいても大部分の膜が剥がれてしまった。このことから実施例3は、比較例2よりも密着性が高く、従ってSiCO膜をハードマスクとして用いるときには、フッ素添加カーボン膜とSiCO膜との間にSiCN膜を介在させることが好ましく、その場合SiCN膜の成膜は、成膜初期時には窒素ガスを供給せずにトリメチルシランガス及びArガスのみを供給する手法を採用することがより一層望ましいことが分かる。

#### C. 参考実験

実施例1の積層体について、SIMS（二次イオン質量分析装置）により深さ方向における炭素と窒素との濃度を二次イオン強度を指標として調べたところ、図7（a）に示す結果が得られた。一方実施例1において、トリメチルシランガス及びArガスを供給する前に窒素プラズマをフッ素添加カーボン膜に60秒照射して積層体を得、この積層体について同様に調べたところ、図7（b）に示す結果が得られた。図7（a）においてはSiCN膜とフッ素添加カーボン膜との界面に炭素と窒素との濃度が高くなっている部位（点線の円内）が見られ、フッ素添加カーボン膜内の窒素濃度が界面から急激に低くなっており、10分の1以下になっている。一方図7（b）においては前記界面にそのような部位は見られず、またフッ素添加カーボン膜内の窒素濃度がSiCN膜内の窒素濃度とほとんど変わらない。

【0047】

この結果から推測すると、フッ素添加カーボン膜に対するSiCN膜の密着性については、SiCN膜の成膜時にフッ素添加カーボン膜に窒素が侵入しこれが加熱時に脱ガスとして放出され、密着性が低下するのではないかと考えられる。これに対して実施例1のよう

に成膜すると、界面に炭素の濃度が多い領域であるいわば炭素リッチ層が形成され、その後照射される窒素プラズマ中の窒素をこの炭素リッチ層でトラップし、フッ素添加カーボン膜中に侵入するのを防ぎ、この結果SiCN膜の密着性が極めて大きいのではないかと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】本発明方法を実施するためのプラズマ処理装置の一例の全体構成を示す断面図である。

【図2】前記プラズマ処理装置に設けられる第1のガス供給部の一部を示す平面図である。

【図3】前記プラズマ処理装置に設けられるアンテナ部を示す斜視図である。

【図4】本発明方法の実施の形態において半導体装置が段階的に製造されていく様子を示す工程図である。

【図5】本発明方法の実施の形態において半導体装置が段階的に製造されていく様子を示す工程図である。

【図6】本発明方法の実施の形態において半導体装置が段階的に製造されていく様子を示す工程図である。

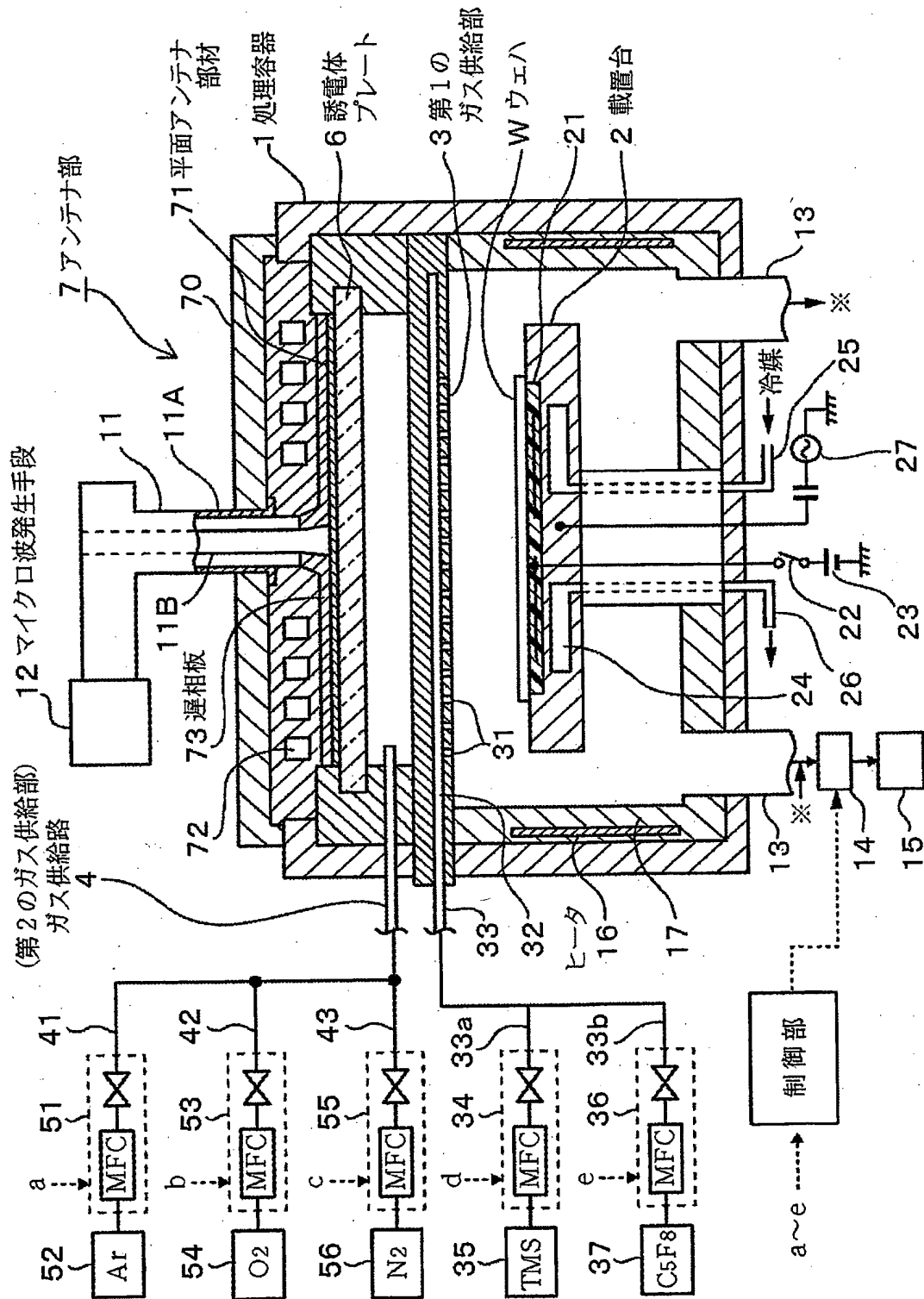
【図7】フッ素添加カーボン膜上にSiCN膜を成膜するときに初めに窒素プラズマを照射した場合としない場合とにおいて、積層体の炭素及び窒素の濃度を示す特性図である。

【符号の説明】

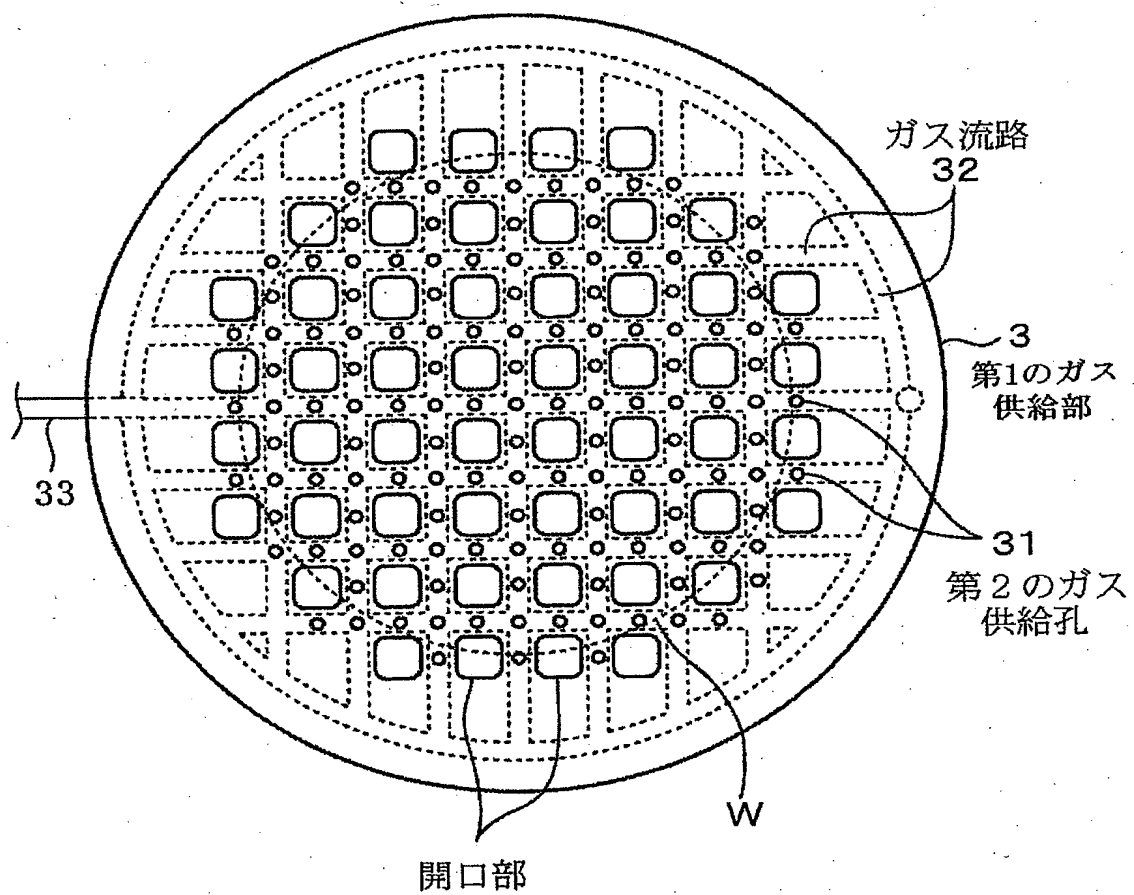
【0049】

- |             |                   |
|-------------|-------------------|
| 1           | 処理容器              |
| 10          | 制御部               |
| 11          | 同軸導波管             |
| 12          | マイクロ波発生手段         |
| 2           | 載置台               |
| 3           | 第1のガス供給部（シャワーヘッド） |
| 33          | ガス供給路             |
| 36          | 開口部               |
| 4           | 第2のガス供給部（ガス供給路）   |
| 35、51、53、55 | ガス供給機器群           |
| 6           | 誘電体               |
| 7           | アンテナ部             |
| 71          | 平面アンテナ部材          |
| 74          | スロット部             |
| 81、91       | フッ素添加カーボン膜        |
| 93          | SiCN膜             |
| 94          | SiCO膜             |
| 95          | SiO2膜             |
| 97          | 銅                 |

【書類名】 図面  
【図1】

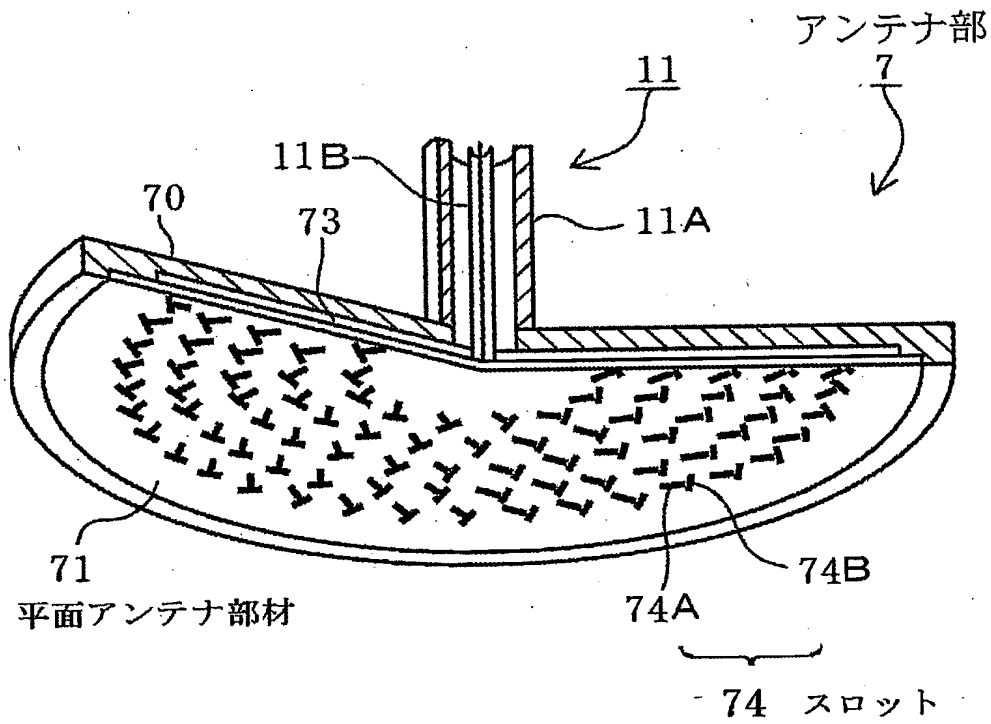


【図 2】

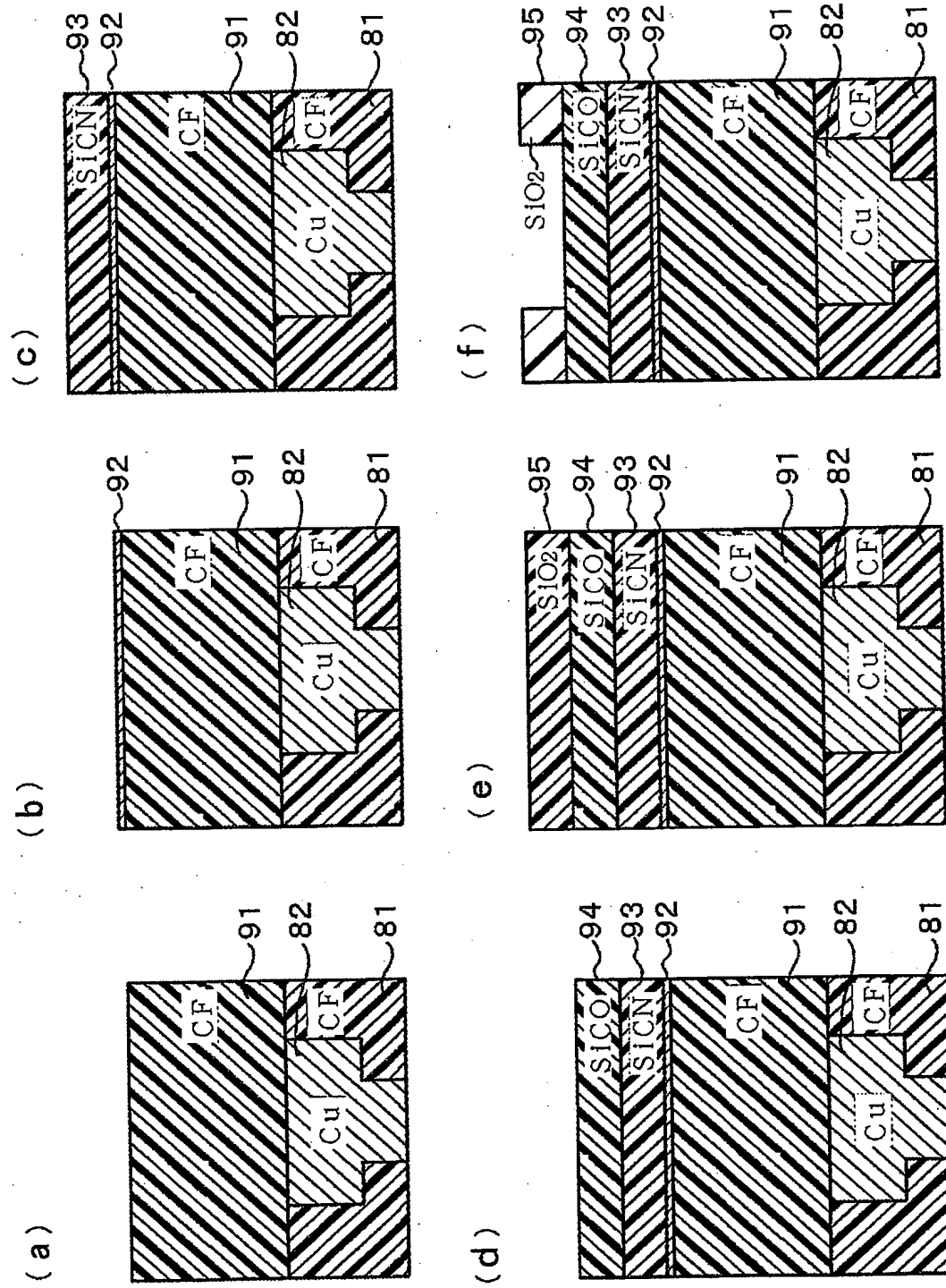




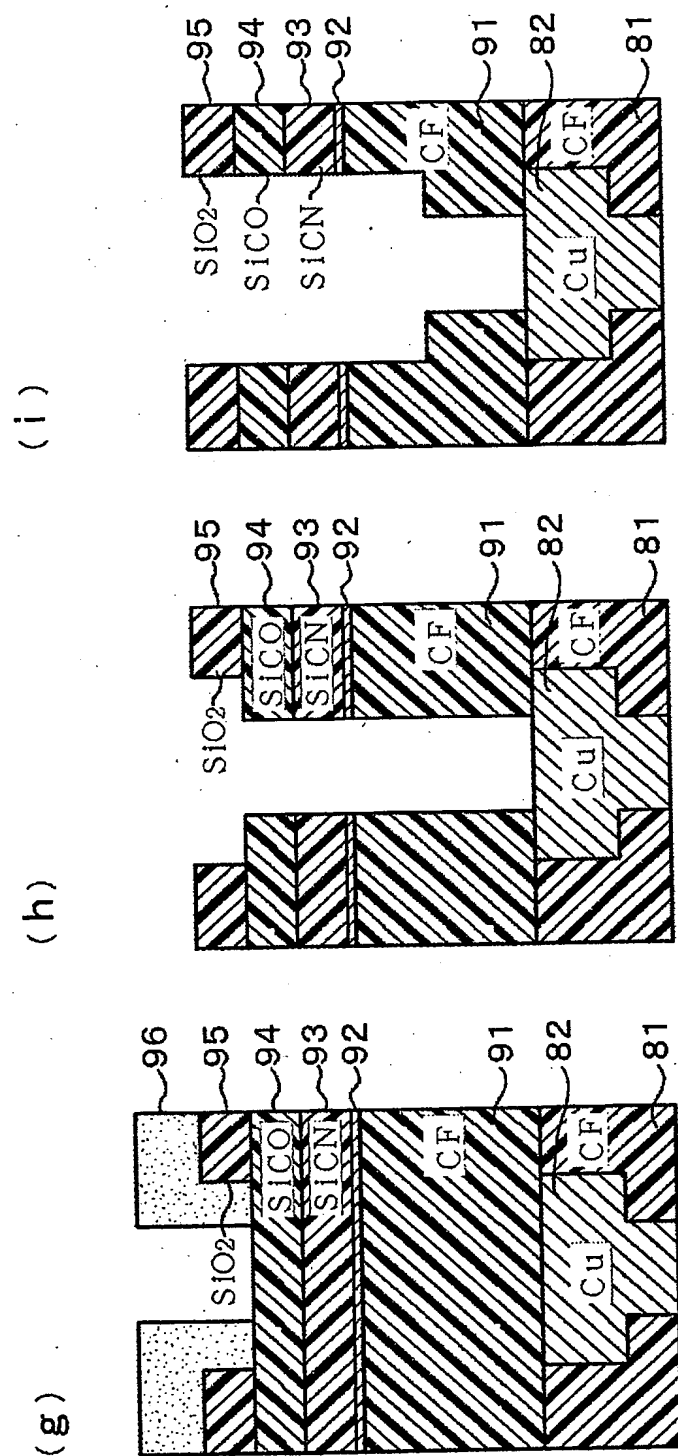
【図 3】



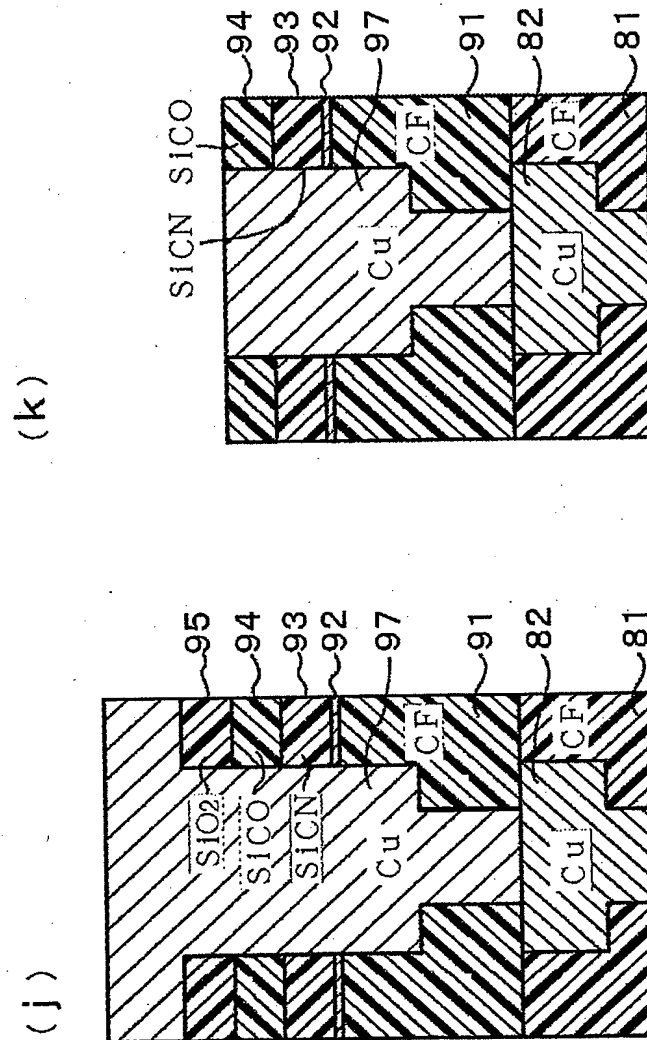
【図 4】



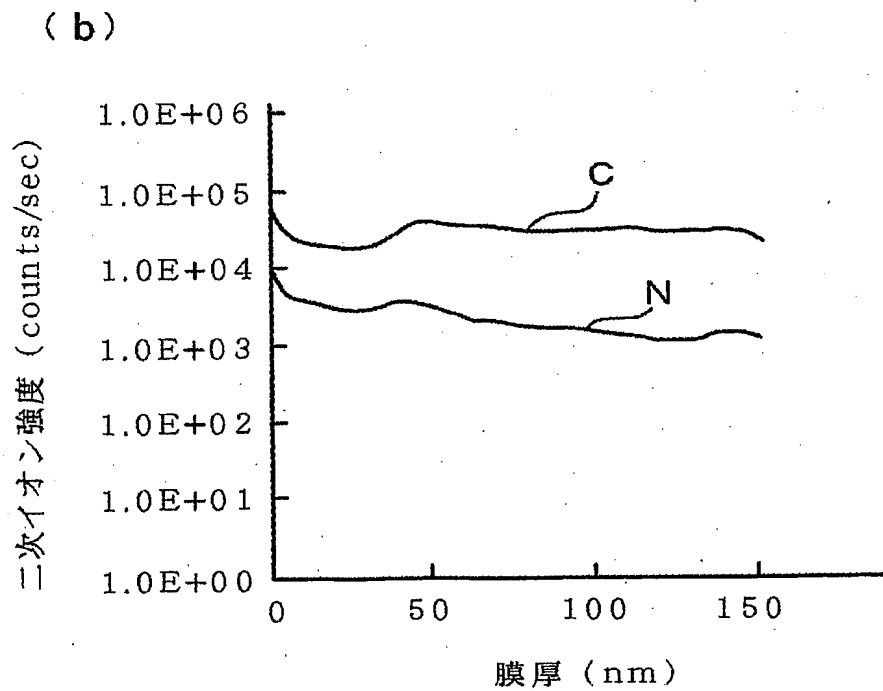
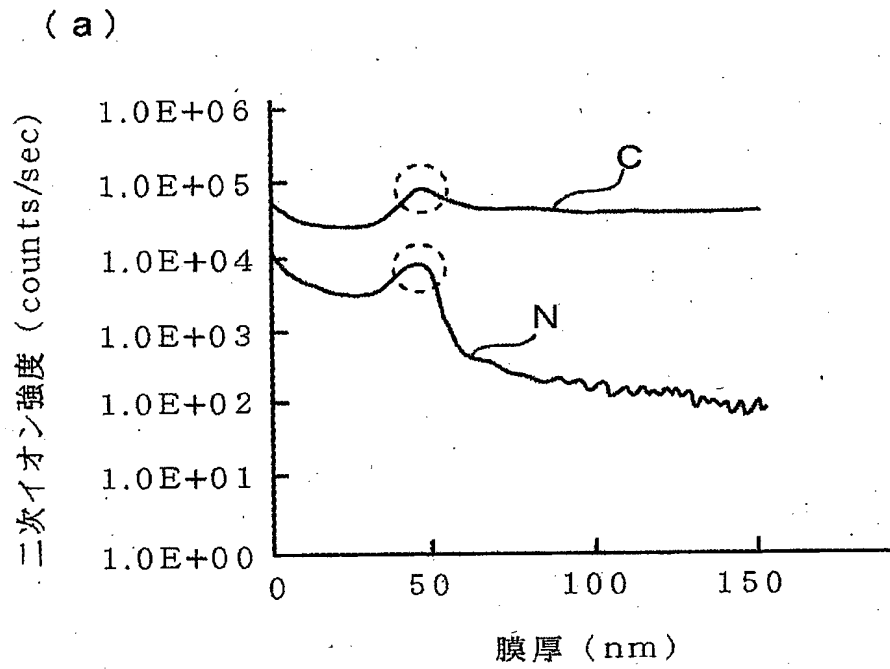
【図 5】



【圖 6】



【図 7】



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 フッ素添加カーボン膜（CF膜）上にハードマスク用の薄膜であるSiCO膜あるいはSiCN膜を成膜するにあたり、その薄膜とフッ素添加カーボン膜との間で大きな密着性を得ること。

【解決手段】 SiCO膜をハードマスクとして使用する場合に、CF膜をシリコンの有機化合物例えばトリメチルシランガスを活性化したプラズマ雰囲気例えば5～10秒程度曝し、次いでこのプラズマに窒素プラズマを加えてフッ素添加カーボン膜の上にSiCN膜を成膜し、その後例えばトリメチルシランガスと酸素ガスを活性化したプラズマによりSiCO膜を成膜する。SiCO膜の成膜時に、酸素の活性種がCF膜中の炭素と反応することが抑えられ、従ってCF膜の脱ガス量が低減する。またSiCN膜をハードマスクとして使用する場合も、同様に最初にトリメチルシランガスのプラズマ処理を行う。

【選択図】 図4

特願2004-005738

出願人履歴情報

識別番号

[000219967]

1. 変更年月日

2003年 4月 2日

[変更理由]

住所変更

住所

東京都港区赤坂五丁目3番6号

氏名

東京エレクトロン株式会社